

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT

PUBLICATION (KOKAI) NO. 2000-198887

Application No.: 11-293121

Filing Date: October 15, 1999

Publication Date: July 18, 2000

Applicant: Mitsui Chemical Co. Ltd.

Priority claimed: October 26, 1998 from Japanese Patent  
Application No. 10-304577

[Title of the Invention]

Amorphous  $\alpha$ -Olefinic Copolymer Composition for a  
Modifier and Thermoplastic Resin Composition Comprising the  
Same

[Scope of Claims for Patent] (Excerpt)

[Claim 1]

An amorphous  $\alpha$ -olefinic copolymer composition for a  
modifier comprising

(i) 100 parts by weight of an amorphous  $\alpha$ -olefinic  
copolymer comprising 20 mol % or more of component unit (A)  
derived from an  $\alpha$ -olefin having 3 to 20 carbon atoms,  
wherein the total of the component unit (A) and the other  
component units of the copolymer is 100 mol %, wherein a  
melting peak of the copolymer does not substantially appear  
as measured by Differential Scanning Calorimeter (DSC) and  
wherein the copolymer has an intrinsic viscosity  $[\eta]$  of  
0.01 to 10 dl/g measured in decalin at 135°C, and wherein  
molecular distribution by GPC is 4 or less, and

(ii) 0.001 to 5 parts by weight of a nucleator.

[Detailed Description of the Invention] (Excerpt)

[0001]

The present invention relates to an amorphous  $\alpha$ -olefinic copolymer composition for a modifier, and a thermoplastic resin composition comprising the above composition and a thermoplastic resin.

[0098]

The amorphous  $\alpha$ -olefinic copolymer composition is added as a modifier to various thermoplastic resins. A thermoplastic resin composition having an enhanced properties such as transparency, flexibility, heat-sealing ability and impact resistance can be obtained by formulating the  $\alpha$ -olefinic copolymer composition according to the present invention.

[0099]

The thermoplastic resin composition of the present invention will be explained as follows. The thermoplastic resin composition of the present invention comprises (iii) 1 to 60 parts by weight, and preferably 10 to 60 parts by weight of the amorphous  $\alpha$ -olefinic copolymer, and (iv) 99 to 40 parts by weight, and preferably 90 to 40 parts by weight of the thermoplastic resin.

[0100]

#### Thermoplastic Resin (iv)

The thermoplastic resin is not limited and can be from soft to hard resin. For example, it can be a crystalline thermoplastic resin such as polyolefins polyamides, polyesters or polyacetals, or a non-crystalline thermoplastic resin such as polystyrenes, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS), polycarbonates, or polyphenylene oxides.

[0113]

The amorphous  $\alpha$ -olefin copolymer composition and the

thermoplastic composition according to the present invention can be suitably utilized in the following applications.

[0114]

- (3) blow-molded articles: bottles
- (4) extruded articles: tubes, pipes, gaskets
- (5) fibers: textiles and flat-yarns.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2000-198887  
(P2000-198887A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	
C 0 8 F 4/642		C 0 8 F 4/642	
210/00		210/00	
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
5/053		5/053	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-293121	(71)出願人	000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成11年10月15日(1999.10.15)	(72)発明者	森 亮二 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平10-304577	(72)発明者	森園 賢一 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(32)優先日	平成10年10月26日(1998.10.26)	(72)発明者	金子 和義 山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号 三井化学株式会社内
(33)優先権主張国	日本(J P)	(74)代理人	100075524 弁理士 中嶋 重光 (外1名)

(54)【発明の名称】 改質剤用非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物及び該組成物を含む熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 改質材として好適な非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物、並びに透明性、柔軟性、ヒートシール、耐衝撃性とのバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (i)炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位を20モル%以上の量で含み、下記特徴を有する非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部と、

イ)示差走査型熱量計(DSC)により測定した融解ピークが実質的に観測されず、ロ)135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01~10dl/gの範囲にあり、ハ)GPCによる分子量分布が4以下である、(ii)結晶核剤0.001~5重量部とからなる改質剤用非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物、並びに該共重合体組成物と熱可塑性樹脂からなる熱可塑性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】(i)炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位 (A) を 20 モル%以上の量で含む非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (該共重合体中の成分単位

(A) と他の成分単位の合計成分単位量を 100 モル%とする。) であり、

イ) 上記共重合体 (i) は示差走査型熱量計 (DSC) により測定した融解ピークが実質的に観測されず、

ロ) 135℃のデカリン中で測定した極限粘度  $[\eta]$  が 0.01～10 dl/g の範囲にあり、

ハ) GPC による分子量分布が 4 以下であり、非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体 100 重量部に対して (ii) 結晶核剤 0.001～5 重量部を含有することを特徴とする改質剤用非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項 2】非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (i) が、炭素数 3～20 のオレフィン由来の成分単位 (A) を 50～99 モル%の量で含み、および該 (A) と異なる、炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位 (B) を 1～50 モル%の量で含む共重合体 (該共重合体中の全成分単位量を 100 モル%とする。) であることを特徴とする請求項 1 に記載の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項 3】非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (i) 中の他の成分単位が、エチレンに由来する成分単位を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物

【請求項 4】上記 (i) 非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体が、炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとエチレンとからなる共重合体であり、かつエチレン成分単位含量が 80 モル%以下 (該共重合体中の全成分単位量を 100 モル%とする。) であることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項 5】非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (i) が、炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位 (A) を 50～99 モル%の量で含み、エチレン成分単位を 1～50 モル%の量で含む共重合体 (該共重合体中の全成分単位量を 100 モル%とする。) であることを特徴とする請求項 1 または 3 に記載の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項 6】上記 (i) 非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体が、炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンと、エチレンと、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、プタジエン、イソブレン、4, 8-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン、4-エチリデン-8-メチル-1 および 7-ノナジエンのうちから選ばれる少なくとも 1 種の 2 個以上の 2 重結合を有するポリエン系不飽和化合物との共重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

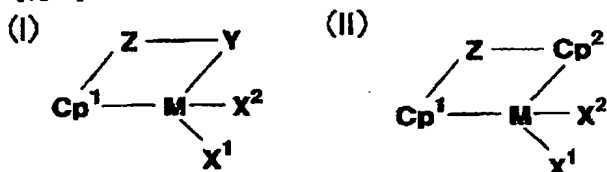
【請求項 7】非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (i) における、炭素数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンが、プロピレ

ン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテン、および 1-デセンから選ばれる少なくとも 1 種の  $\alpha$ -オレフィンであることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれかに記載の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物。

【請求項 8】上記非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体 (i) が、下記成分 (a) と、下記成分 (b)、(c) および (d) のうちから選択される少なくとも 1 種の化合物とからなる少なくとも 1 つの触媒系の存在下に得られたものであることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいれかに記載の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物；

(a) : 下記式 (I) または式 (II) で表される遷移金属錯体

【化 1】



[式 (I)、(II) 中、M は Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、Sm または Ru であり、Cp<sup>1</sup> および Cp<sup>2</sup> は M と  $\pi$  結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Y は窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Z は C、O、B、S、Ge、Si または Sn 原子あるいはこれらの原子を含有する基である。]

(b) : 成分 (a) 中の遷移金属 M と反応し、イオン性の錯体を形成する化合物

(c) : 有機アルミニウム化合物

(d) : アルミノキサン。

【請求項 9】請求項 1～8 に記載の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物 1～60 重量部と、熱可塑性樹脂 99～40 重量部とからなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 10】前記熱可塑性樹脂が、ASTM D-1238 に準拠し、2.16 kg 荷重におけるメルトフローレートが 0.1～200 g/10 分の範囲にあるプロピレン系あるいはエチレン系重合体である請求項 9 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 11】請求項 9 または 10 に記載の熱可塑性樹脂組成物からなることを特徴とする包装材用成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、改質剤用非晶性  $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物および該組成物と熱可塑性樹脂とからなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【発明の技術的背景】ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアセタールなどの熱可塑性樹脂は、優れた加工性、耐薬品性、電気的性質、機械的性質などを有しているため、射出成形品、中空成形品、フィルム、シートなどに加工され各種用途に用いられている。しかしながら用途によっては、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性などが充分とはいえない場合がある。

【0003】このような熱可塑性樹脂からなる成形体の透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性などを向上させる方法としては、たとえば熱可塑性樹脂に低結晶性エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体などの改質材をブレンドして組成物とする方法が知られている。しかしながら従来の改質材では、用途によっては透明性と柔軟性、耐衝撃性とのバランスが良くないことがあった。

【0004】本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、特定の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体と結晶核剤とからなる非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物が熱可塑性樹脂の改質材に適していることを見出した。該非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物を熱可塑性樹脂の改質材として用いると、透明性と柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性とのバランスに優れた組成物が得られるのである。

## 【0005】

【発明が解決すべき課題】本発明は、改質材に適した非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物を提供するものであり、さらに該非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物を含み、透明性と柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性とのバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的としている。

## 【0006】

【課題を解決する手段】本発明は、(i)炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位(A)を20モル%以上の量で含む非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(該共重合体中の成分単位(A)と他の成分単位の合計成分単位量を100モル%とする。)であり、

イ)上記共重合体(i)は示差走査型熱量計(DSC)により測定した融解ピークが実質的に観測されず、

ロ)135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gの範囲にあり、

ハ)GPCによる分子量分布が4以下であり、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して

(ii)結晶核剤0.001～5重量部を含有することを特徴とする改質剤用非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物を提供する。

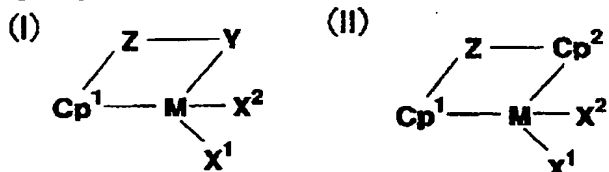
【0007】また、本発明は、上記非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)が、下記成分(a)と、下記成分

(b)、(c)および(d)のうちから選択される少なくとも1種の化合物とからなる少なくとも1つの触媒系の存在下に得られたものである、前記非晶性 $\alpha$ -オレフ

イン系共重合体組成物を提供する。

【0008】(a):下記式(I)または式(II)で表される遷移金属錯体

## 【化2】



10

[式(I)、(II)中、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>はMと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、ZはC、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。]

(b):成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物

(c):有機アルミニウム化合物

(d):アルミノキサン。

【0009】さらにまた、本発明は、前記非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物1～60重量部と、熱可塑性樹脂99～40重量部とからなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0010】なお、本発明の好ましい態様については、後記の詳細な説明から明らかとなる。

30

## 【0011】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る改質材用非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物および該組成物を含む熱可塑性樹脂組成物について具体的に説明する。

【0012】まず本発明に係る非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物について説明する。

非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物

本発明において改質材に適した非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、(i)炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位(A)を20モル%以上の量で含む非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(該共重合体中の成分単位(A)と他の成分単位の合計成分単位量を100モル%とする。)であり、

イ)上記共重合体(i)は示差走査型熱量計(DSC)により測定した融解ピークが実質的に観測されず、

ロ)135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.01～10dl/gの範囲にあり、

ハ)GPCによる分子量分布が4以下であり、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体100重量部に対して(ii)

結晶核剤0.001～5重量部を含有することを特徴としている。

50

【0013】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)

非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)は、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位を20モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは55~99モル%の量で含んでいる。但し、該共重合体(i)中の全成分単位量を100モル%とする。このような量で $\alpha$ -オレフィン成分単位を含有する非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)は、熱可塑性樹脂との相溶性が良好となり、得られる軟質プロピレン系組成物は、十分な柔軟性、耐衝撃性、ヒートシール性を発揮する傾向がある。

【0014】このような非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)を調製する際に用いられる $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数が3~20、好ましくは3~12の範囲にあれば特に限定されず、直鎖状であっても、分岐を有していてもよい。

【0015】このような $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、例えば、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプタン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン等が挙げられ、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、4-メチル-1-ペンテンが好ましく、特にプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセンなどの炭素数3~10の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。特に好ましいのはプロピレンおよび1-ブテンである。これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0016】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)が、上記炭素数3~20のオレフィン由来の成分単位(A)を50~99モル%の量で含むほか、(A)と異なる、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位(B)を1~50モル%の量で含んでもよい(該共重合体中の全成分単位量を100モル%とする。)。例えば、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンの内から選択される1種の $\alpha$ -オレフィンに由来する成分単位(A)と、該炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンの内から選択され、上記と異なる $\alpha$ -オレフィンに由来する成分単位(B)とを、 $(A)/(B)=50\sim99\text{モル}\%/1\sim50\text{モル}\%$  ( $(A)+(B)=100\text{モル}\%$ )の量比で用いることができる。

【0017】この非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)中には、上記 $\alpha$ -オレフィン成分単位以外に、エチレン成分単位、2個以上の2重結合を有する上記ポリエン系不飽和化合物(ポリエン)由来の成分単位、アルコール、カルボン酸、アミン及びこれら誘導体等からなる成分単位等が含まれていてもよい。

【0018】上記ポリエン系不飽和化合物としては、例えば、エチリデンノルボルネン(例:5-エチリデン-2-ノルボルネン)、5-ビニリデン-2-ノルボルネン等の鎖状エチレン性不飽和結合基含有ノルボルネン類;ブタジエン、イソプレン、1,4-ヘキサジエン、4-エチリデン-1,6-オクタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ノナジエン(EMND)、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン等の鎖状エチレン性不飽和化合物類;ジシクロペンタジエン等の脂環族エチレン性不飽和化合物類;等が挙げられる。

【0019】このような非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)としては、 $\alpha$ -オレフィン成分単位(例:プロピレン成分単位)20モル%以上、好ましくは50~99モル%;エチレン成分単位50モル%以下、好ましくは1~50モル%、さらに好ましくは1~49モル%;ポリエン系不飽和化合物由来の成分単位0~30モル%、好ましくは0~29モル%の量で含有しているものが挙げられる(但し、該共重合体(i)中の全成分単位量を100モル%とする)。

【0020】このような量で各成分単位が含まれた非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体は、架橋効率が良好となり、該共重合体(i)を含む熱可塑性樹脂組成物の加硫成形体は、耐傷付性、耐油性が良好となる傾向がある。

【0021】したがって、本発明の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)中の他の成分単位が、エチレンに由来する成分単位を含むものであってもよい。

【0022】この場合、上記非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)が、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとからなる共重合体であり、かつエチレン成分単位含量が80モル%以下(該共重合体中の全成分単位量を100モル%とする。)であるものであってもよい。

【0023】また、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)が、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン由来の成分単位(A)を50~99モル%の量で含み、エチレン成分単位を1~50モル%の量で含む共重合体(該共重合体中の全成分単位量を100モル%とする。)であってもよい。

【0024】本発明では、上記非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)が、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィンと、エチレンと、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ブタジエン、イソプレン、4,8-ジメチル-1,4,8-デカトリエン、4-エチリデン-8-メチル-1および7-ノナジエンのうちから選ばれる少なくとも1種の2個以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合物との共重合体であることは、好適な態様の一つである。

【0025】このような非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)では、イ)示差走査型熱量計(DSC)により測定した融解ピークが実質的に観測されないという特徴を

有する。融解ピークが実質的に観測されないという意味は、ピークがシャープであるとブロードであることを問わず、吸熱ピークと認識できるピークが実質的に認められないことを意味する。このような $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)を含む熱可塑性樹脂組成物は、柔軟性、透明性、耐衝撃性が良好となる傾向がある。

【0026】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)のガラス転移温度は、通常0~150、好ましくは0~100の範囲にあることが望ましい。非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)のガラス転移温度が前記範囲にあると、該非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)を架橋してゴムなどに利用する場合に、該非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)の架橋速度が速く、得られる架橋物は低温特性に優れる。

【0027】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)は、ロ) 135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常0.01~10dl/g、好ましくは0.05~10dl/gの範囲にあることが望ましい。該非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)の極限粘度 $[\eta]$ が、前記範囲内にあると、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性、低温特性、耐動的疲労性などの特性に優れた非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体となる。

【0028】この非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)は、単一のガラス転移温度を有することが好ましく、かつ二) 示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度 $T_g$ が、通常40℃以下、好ましくは20℃以下の範囲にあることが望ましい。該非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)のガラス転移温度 $T_g$ が前記範囲内にあると、耐寒性、低温特性に優れる。

【0029】また本発明の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)の、ハ) GPCにより測定した分子量分布( $M_w/M_n$ 、ポリスチレン換算、 $M_w$ :重量平均分子量、 $M_n$ :数平均分子量)は4.0以下であることが好ましい。

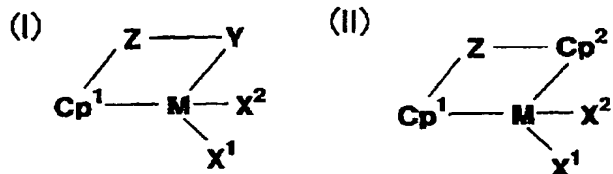
#### 【0030】非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)の製造

本発明の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)は、公知の技術に基づいて適宜選択した条件で製造することができる。以下に好適な製造方法を記載する。上記炭素数3~20好ましくは炭素数3~12の $\alpha$ -オレフィンと、必要によりエチレン、2個以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合物(エチレン系不飽和化合物)から選ばれた化合物とを、下記に示すメタロセン系触媒の存在下に共重合させる。

【0031】このようなメタロセン系触媒としては、下記式(I)または式(II)で表される遷移金属錯体(a):

【0032】

【化3】



【0033】[式(I)、(II)中、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、Cp1およびCp2はMと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、イデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X1およびX2は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、ZはC、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基である。]と、下記成分(b)、(c)および(d)のうちから選択される1種以上の化合物とからなる少なくとも1つの触媒系が用いられる。

(b):成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物(イオン化イオン性化合物とも言う。)

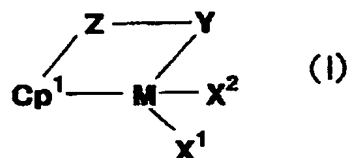
(c):有機アルミニウム化合物

(d):アルミノキサン。

【0034】まず本発明で用いられる下記式(I)で表される遷移金属錯体(a)について説明する。

【0035】

【化4】



【0036】式(I)中、Mは周期率表第4族またはランタニド系列の遷移金属であり、具体的には、Ti、Zr、Hf、Rn、Nd、Sm、Ruであって、好ましくはTi、Zr、Hfであり、Cp1はMと $\pi$ 結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X1およびX2は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、Yは窒素原子、酸素原子、リン原子、または硫黄原子を含有する配位子であり、Zは炭素、酸素、イオウ、ホウ素または周期率表第14族の元素(たとえばケイ素、ゲルマニウムまたはスズ)であり、好ましくは炭素、酸素、ケイ素の何れかであり、Zは置換基を有していてもよく、ZとYとで縮合環を形成してもよい。

【0037】さらに詳説すると、Cp1は遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基あるいはそれらの誘導体基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、こ



のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0038】またZは、C、O、B、S、Ge、Si、Snから選ばれる原子であり、Zはアルキル基、アルコキシ基などの置換基があってもよく、Zの置換基は互いに結合して環を形成していてもよい。

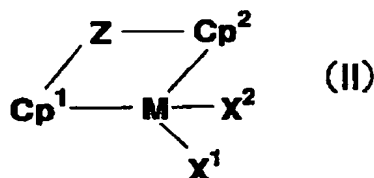
【0039】X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、互いに同一でも異なってもよく、水素原子もしくはハロゲン原子であるか、または20個以下の炭素原子、ケイ素原子もしくはゲルマニウム原子を含有する炭化水素基、シリル基もしくはゲルミル基である。

【0040】このような式(II)で示される化合物としては、具体的に、ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタンジクロリド、(ジメチル(フェニルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジメチル、(ジメチル(4-メチルフェニルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(ジメチル(t-ブチルアミド)(η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シリレン)チタンジクロリド、(テトラメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)ジシリレン)チタンジクロリドなどが挙げられる。

【0041】本発明では、下記式(II)で示される遷移金属化合物を用いることもできる。

【0042】

【化5】



【0043】[式(II)]中、MはTi、Zr、Hf、Rn、Nd、SmまたはRuであり、好ましくはTi、ZrまたはHfであり、Cp<sup>1</sup>およびCp<sup>2</sup>はMとπ結合しているシクロペンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基またはそれらの誘導体基であり、X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、ZはC、O、B、S、Ge、SiまたはSn原子あるいはこれらの原子を含有する基、好ましくは1個のO、SiまたはCである。]

【0044】式(III)中、結合基Zは、特にC、O、B、S、Ge、Si、Snから選ばれる1個の原子

であることが好ましく、この原子はアルキル基、アルコキシ基などの置換基を有していてもよく、Zの置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。これらのうちでは、Zは、O、SiおよびCから選択されることが好ましい。

【0045】Cp<sup>1</sup>、Cp<sup>2</sup>は遷移金属に配位する配位子であり、シクロペンタジエニル基、インデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などのシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は、アルキル基、シクロアルキル基、トリアルキルシリル基、ハロゲン原子などの置換基を有していてもよい。

【0046】X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は、アニオン性配位子または中性ルイス塩基配位子であり、具体的には、炭素原子数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(-SO<sub>3</sub>R<sup>a</sup>、但し、R<sup>a</sup>はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、ハロゲン原子で置換されたアリール基またはアルキル基で置換されたアリール基である。)、ハロゲン原子、水素原子などが挙げられる。

【0047】以下に、Mがジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個含むメタロセン化合物を例示する。シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、シクロヘキシリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレン-ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0048】また、上記のような化合物においてジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置き換えたメタロセン化合物を例示することもできる。

【0049】上記のようなメタロセン化合物は、単独で

または2種以上組合わせて用いることができる。また上記のようなメタロセン化合物は、粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0050】このような粒子状担体としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ThO}$ などの無機担体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの有機担体を用いることができる。これらの粒子状担体は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。

【0051】本発明においては、オレフィン重合用触媒としては、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられるが、

【0052】次に、メタロセン系触媒を形成する

(b)：成分(a)中の遷移金属Mと反応し、イオン性の錯体を形成する化合物、すなわちイオン化イオン性化合物、

(c)：有機アルミニウム化合物、および

(d)：アルミノキサン(アルミニウムオキシ化合物)について説明する。

【0053】(b)イオン化イオン性化合物

イオン化イオン性化合物は、遷移金属錯体成分(a)中の遷移金属Mと反応してイオン性の錯体を形成する化合物であり、このようなイオン化イオン性化合物としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。

【0054】ルイス酸としては、 $\text{BR}_3$ (式中、Rはフッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素原子である。)で示される化合物が挙げられ、たとえばトリフルオロボロン、トリフェニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(p-トリル)ボロン、トリス(o-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0055】イオン性化合物としては、トリアルキル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフォニウム塩などを挙げることができる。具体的に、トリアルキル置換アンモニウム塩としては、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。ジアルキルアンモニウム塩としては、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。さらにイオン性化合物として、トリフェニルカルベニウムテトラキス

(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることもできる。

【0056】ボラン化合物としては、デカボラン(14)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0057】カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(14)、1,3-ジカルバノナボラン(13)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。

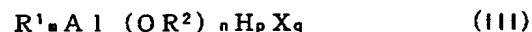
【0058】上記のようなイオン化イオン性化合物は、単独でまたは2種以上組合わせて用いることができる。前記有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物は、上述した粒子状担体に担持させて用いることもできる。

【0059】また触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物またはイオン化イオン性化合物とともに以下のような(c)有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

【0060】(c)有機アルミニウム化合物

有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のAl-炭素結合を有する化合物が利用できる。このような化合物としては、たとえば下記一般式(III)で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0061】



(式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、互いに同一でも異なってもよく、炭素原子数が通常1~15、好ましくは1~4の炭化水素基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m \leq 3$ 、nは $0 \leq n < 3$ 、pは $0 \leq p < 3$ 、qは $0 \leq q < 3$ を満たす数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である。)

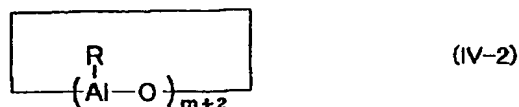
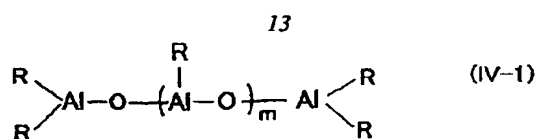
(d)有機アルミニウムオキシ化合物(アルミノキサン)

(d)有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0062】従来公知のアルミノキサン(アルミノキサン)は、具体的には、下記一般式(IV-1)および(IV-2)で表される。

【0063】

【化6】



【0064】式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基である。mは2以上の整数であり、好ましくは5～40の整数である。

【0065】上記式で表されるアルミノキサンの(OA1R)は、式(OA1R<sup>3</sup>)で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OA1R<sup>4</sup>)で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はRと同様の炭化水素基であり、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は相異なる基を示す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0066】なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。本発明においては、上記非晶性α-オレフィン系共重合体(i)製造用の触媒(オレフィン系触媒)としては、上記のようなメタロセン系触媒が好ましく用いられるが、場合によっては上記メタロセン系触媒以外の、従来より公知の①固体状チタン触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなるチタン系触媒、②可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒を用いることもできる。

【0067】本発明では、上記のようなメタロセン触媒の存在下に、炭素数が3～20の上記α-オレフィン、エチレン、2個以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合物などを通常液相で共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、前記α-オレフィンを溶媒として用いてもよい。共重合はバッチ法または連続法のいずれの方法でも行うことができる。

【0068】メタロセン系触媒を用い、共重合をバッチ法で実施する場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、重合容積1リットル当り、通常0.00005～1ミリモル、好ましくは0.0001～0.5ミリモルの量で用いられる。

【0069】有機アルミニウムオキシ化合物は、メタロセン化合物中の遷移金属原子(M)に対するアルミニウム原子(Al)のモル比(Al/M)で、1～10000、好ましくは10～5000となるような量で用いられる。

【0070】イオン化イオン性化合物は、メタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比(イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物)で、0.5～20、好ましくは1～10となるような量で用いられる。

【0071】また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、重合容積1リットル当り、通常約0～5ミリモル、好ましくは約0～2ミリモルとなるような量で用いられる。

【0072】共重合反応は、通常、温度が-20～150℃、好ましくは0～120℃、さらに好ましくは0～100℃の範囲で、圧力が0を超えて～80kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは0を超えて～50kg/cm<sup>2</sup>の範囲の条件下に行なわれる。

【0073】また反応時間(共重合が連続法で実施される場合には平均滞留時間)は、触媒濃度、重合温度などの条件によっても異なるが、通常5分間～3時間、好ましくは10分間～1.5時間である。

【0074】上記α-オレフィン、エチレン、2個以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合物等の共重合用モノマーは、上述のような特定組成のα-オレフィン/エチレン/ポリエン系不飽和化合物共重合体(非晶性α-オレフィン系共重合体)(i)が得られるような量でそれぞれ重合系に供給される。なお共重合に際しては、水素などの分子量調節剤を用いることもできる。

【0075】上記のようにしてエチレン、上記α-オレフィン、2個以上の2重結合を有するポリエン系不飽和化合物等の共重合用モノマーを共重合させると、非晶性α-オレフィン系共重合体(i)は通常これを含む重合液として得られる。この重合液は常法により処理され、非晶性α-オレフィン系共重合体(i)が得られる。

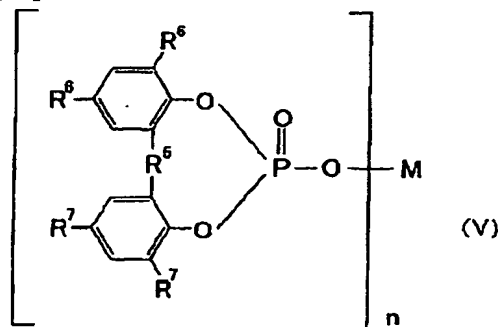
#### 結晶核剤(i i)

結晶核剤としては、従来知られている種々の核剤が特に制限されることなく用いられる。結晶核剤として下記に挙げる芳香族リン酸エステル塩、ベンジリデンソルビトール、芳香族カルボン酸、ロジン系核剤などが例示される。

【0076】芳香族リン酸エステル塩としては、下記式(V)で表される化合物を挙げることができる。

【0077】

【化7】



【0078】(式中、R<sup>5</sup>は酸素原子、硫黄原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は水素原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は同種であっても異種であつ

てもよく、R<sup>6</sup>同士、R<sup>7</sup>同士またはR<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>とが結合して環状となってもよく、Mは1～3価の金属原子を示し、nは1～3の整数である。)

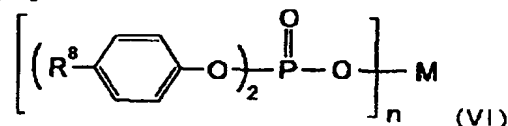
【0079】前記式(I)で表される化合物として具体的には、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-i-プロピル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、カルシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-チオビス(4-t-オクチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-ブチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-t-オクチルメチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート)、マグネシウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4-エチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム(4,4'-ジメチル-5,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[(4,4'-ジメチル-6,6'-ジ-t-ブチル-2,2'-ビフェニル)フォスフェート]、ナトリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4-m-ブチル-6-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-エチルフェニル)フォスフェート、カリウム-2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、マグネシウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]、バリウム-ビス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-

t-ブチルフェニル)フォスフェート]、アルミニウム-トリス[2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]およびアルミニウム-トリス[2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェート]およびこれらの2個以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-2,2'-メチレン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0080】芳香族リン酸エステル塩として、下記式(VI)で表される化合物を挙げることができる。

【0081】

【化8】



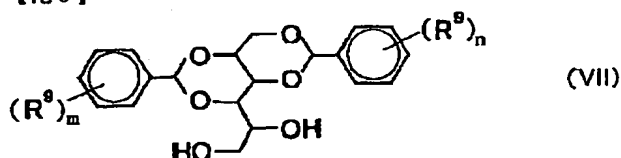
【0082】(式中、R<sup>8</sup>は水素原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、Mは1～3価の金属原子を示し、nは1～3の整数である。)

前記式(II)で表される化合物として具体的には、ナトリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-メチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-エチルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-i-プロピルフェニル)フォスフェート、ナトリウム-ビス(4-t-オクチルフェニル)フォスフェート、カリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、カルシウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、マグネシウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、リチウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェート、アルミニウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェートおよびこれらの2種以上の混合物を例示することができる。特にナトリウム-ビス(4-t-ブチルフェニル)フォスフェートが好ましい。

【0083】ベンジリデンソルビトールとしては、下記式(VII)で表される化合物を挙げることができる。

【0084】

【化9】



【0085】(式中、R<sup>9</sup>は互いに同一でも異なってもよく、水素原子または炭素原子数が1～10の炭化水素基を示し、mおよびnはそれぞれ0～5の整数である。)

前記式(VII)で表される化合物として具体的には、1、

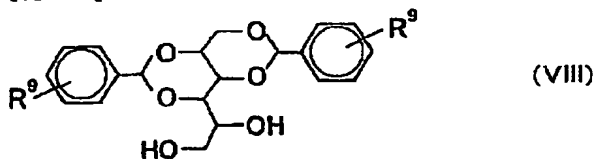
3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*i*-プロピルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*n*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*s*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-*t*-ブチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ

(2',4'-ジメチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エトキシベンジリデン) ソルビトール、1,3-ベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-ベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-エチルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-メチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトール、1,3-*p*-エチルベンジリデン-2,4-*p*-クロルベンジリデンソルビトールおよび1,3,2,4-ジ (*p*-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびこれらの2個以上の混合物を例示でき、特に1,3,2,4-ジベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-メチルベンジリデン) ソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-エチルベンジリデン) ソルビトール、1,3-*p*-クロルベンジリデン-2,4-*p*-メチルベンジリデンソルビトール、1,3,2,4-ジ (*p*-クロルベンジリデン) ソルビトールおよびそれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0086】上記のようなベンジリデンソルビトールの中では、下記式 (VIII) で表される化合物を好ましい例として挙げることができる。

【0087】

【化10】

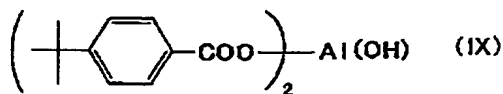


【0088】(式中、 $R^9$ は互いに同一でも異なってもよく、メチル基またはエチル基を示す。)

芳香族カルボン酸としては、下記式 (IX) で表されるアルミニウムヒドロキシジパラ-*t*-ブチルベンゾエートなどを挙げることができる。

【0089】

【化11】



【0090】ロジン系の結晶核剤としては、たとえばロジン酸の金属塩があり、ロジン酸の金属塩とは、ロジン酸と金属化合物との反応生成物をいう。ロジン酸としては、ガムロジン、トール油ロジン、ウッドロジンなどの天然ロジン；不均化ロジン、水素化ロジン、脱水素化ロジン、重合ロジン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンなどの各種変性ロジン；前記天然ロジンの精製物、変性ロジンの精製物などを例示できる。なお、前記 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸変性ロジンの調製に用いられる不飽和カルボン酸としては、たとえばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などを挙げることができる。これらの中では、天然ロジン、変性ロジン、天然ロジンの精製物および変性ロジンの精製物からなる群より選ばれる少なくとも一種のロジン酸であることが好ましい。ここで、ロジン酸は、

【0091】前記ロジン酸と反応して金属塩を形成する金属化合物としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウムなどの金属元素を有し、かつ前記ロジン酸と造塩する化合物が挙げられる。具体的には、前記金属の塩化物、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

【0092】その他の結晶核剤としては、高融点ポリマー、芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩、無機化合物などを例示できる。高融点ポリマーとしては、ポリビニルシクロヘキサン、ポリビニルシクロペンタンなどのポリビニルシクロアルカン、ポリ3-メチル-1-ペンテン、ポリ3-メチル-1-ブテン、ポリアルケニルシランなどが挙げられる。

【0093】芳香族カルボン酸や脂肪族カルボン酸の金属塩としては、安息香酸アルミニウム塩、*p*-*t*-ブチル安息香酸アルミニウム塩、アジピン酸ナトリウム、チオフェネカルボン酸ナトリウム、ピローレカルボン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0094】無機化合物としては、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石バルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレイ、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、

アルミニウム粉、硫化モリブデンなどが挙げられる。

【0095】さらに、結晶核剤として、ブロム化ビフェニルエーテル、環状トリエチレングリコールテレフタレートなども使用できる。本発明に係るエチレン系共重合体組成物は、(i) 非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体；100重量部と、(ii) 結晶核剤；0.001～5重量部、好ましくは0.01～2重量部とから形成されている。

【0096】本発明の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。また、本発明の趣旨を逸脱しない限り他の合成樹脂を少量ブレンドすることができる。

【0097】本発明の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、公知の任意の方法を採用して製造することができ、たとえば、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体

(i) と、結晶核剤(ii) および所望により添加される他成分を、押出機、ニーダー等を用いて熔融混練することにより得られる。

【0098】このような非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、種々の熱可塑性樹脂に改質材用として配合することができる。本発明の非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物を熱可塑性樹脂に配合することにより、透明性、柔軟性、ヒートシール性、耐衝撃性などの改善された熱可塑性樹脂組成物が得られる。

【0099】次に、本発明に係る熱可塑性樹脂組成物について説明する。本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、前記非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物(iii)；1～60重量部、好ましくは10～60重量部と、熱可塑性樹脂(iv)；99～40重量部、好ましくは90～40重量部とから形成されている。

#### 【0100】熱可塑性樹脂(iv)

熱可塑性樹脂としては、特に限定されることなく、柔軟性樹脂から硬質樹脂まで使用することができる。たとえばポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタールなどの結晶性熱可塑性樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイドなどの非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。これらの熱可塑性樹脂の弾性率は600MPa以上であることが好ましく、さらに好ましくは600ないし3200MPa、もっと好ましくは800ないし3500MPaである。

【0101】ポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリメチルペンテン、ポリメチルブテンなどのオレフィン単独重合体、プロピレン・エチレンランダム共重合体などのオレフィン

共重合体などを挙げることができ、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテンが好ましい。

【0102】ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどの芳香族系ポリエステル、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどを挙げることができ、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

【0103】ポリアミドとしては、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-10、ナイロン-12、ナイロン-46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができ、ナイロン-6が特に好ましい。

【0104】ポリアセタールとしては、ポリホルムアルデヒド(ポリオキシメチレン)、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができ、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

【0105】ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

【0106】ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20～35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20～30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40～60モル%の量で含有するものが好ましく用いられる。

【0107】ポリカーボネートとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタンなどから得られるものを挙げることができ、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから得られるポリカーボネートが特に好ましい。

【0108】ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド)を用いることが好ましい。これらの熱可塑性樹脂のなかでは、ポリオレフィンが好ましく、ポリプロピレンまたはポリエチレンを主体とした重合体がより好ましく、特にASTM D-1238に準拠し、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが、0.1～200g/10分であるプロピレン系またはエチレン系重合体が好ましい。

【0109】上記のような熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。さらに上記の熱可塑性樹脂とともに、上記以外の熱可塑性樹脂を用いてもよい。

【0110】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、前記非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物に配合してもよい添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。また、本発明の趣旨を逸脱し

ない限り他の合成樹脂を少量ブレンドすることができる。

【0111】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、公知の任意の方法を採用して製造することができ、たとえば、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)と、結晶核剤(ii)、熱可塑性樹脂(iv)および所望により添加される他成分を、押出機、ニーダー等を用いて熔融混練することにより得られる。

【0112】本発明では、非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体(i)と、結晶核剤(ii)とから非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物(iii)を調製し、次に該非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物(iii)と熱可塑性樹脂(iv)とをブレンドして熱可塑性樹脂組成物を調製することが好ましい。

【0113】本発明に係る改質剤用非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物および熱可塑性樹脂組成物は、透明で柔軟性を有していることから、例えば次の用途に好適に利用することができる。

(1) フィルム：多層延伸フィルム、多層未延伸フィルム、ラミネートフィルム、シュリンクフィルム、ストレッチフィルム、ラップフィルム、プロテクトフィルム、レトルトフィルム、多孔性フィルム、バリアーフィルム、金属蒸着フィルム、農業用フィルム

(2) シートおよびシート成形品：壁紙、発泡シート、電線被覆材、プリスター包装材、トレー、文具用品、玩具、化粧品容器、医療用器具、洗剤容器、床材、クッションフローラ材、化粧シート、靴底

【0114】(3) ブロー成形品：ボトル

(4) 押出成形品：チューブ、電線被覆材、ケーブル被覆材、パイプ、ガasket材

(5) ファイバー：繊維、フラットヤーン

(6) 不織布および不織布製品：不織布、フィルター

(7) 射出成形品：自動車内装表皮材、自動車外装材、日用雑貨品、家電製品、キャップ、コンテナ、パレット

(8) 改質材：粘着剤、潤滑油添加剤、ホットメルト接着剤、トナー離型剤、顔料分散剤、アスファルト改質材

(9) その他：シーラント、真空成形体、パウダースラッシュ体

【0115】

【発明の効果】本発明に係る非晶性 $\alpha$ -オレフィン系共重合体組成物は、好適な改質材として有用であり、熱可塑性樹脂に配合することにより、透明性、柔軟性、ヒートシール、耐衝撃性とのバランスに優れた熱可塑性樹脂組成物を与える。本発明に係る熱可塑性樹脂組成物は、透明性、柔軟性、ヒートシール、耐衝撃性とのバランスに優れている。

【0116】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体

的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0117】物性試験は以下の条件で行った。

1. 引っ張り弾性率

JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベルを用い、スパン間：30mm、引っ張り速度：30mm/minで23℃にて測定した。

【0118】2. ヒートシール性<ヒートシール強度(HST)(g/15mm幅)>

10 キャストフィルム成形機を用いて、シリンダー温度230℃、チルロール温度は20℃、スクリュウ回転は80rpmの条件下で幅250mm幅、厚さ50 $\mu$ mの試験フィルムを作成し、ヒートシール圧力；2kg/cm<sup>2</sup>、ヒートシール時間；1sec、引っ張り速度；300mm/minにて測定した。

【0119】3. フィルム衝撃強度(J/m)

20 キャストフィルム成形機を用いて、シリンダー温度230℃、チルロール温度は20℃、スクリュウ回転は80rpmの条件下で幅250mm幅、厚さ50 $\mu$ mの試験フィルムを作成し、ASTM D3420に準拠して、0℃のフィルム衝撃強度を測定した。

【0120】4. ヘイズ(%)

キャストフィルム成形機を用いて、シリンダー温度230℃、チルロール温度は20℃、スクリュウ回転は80rpmの条件下で幅250mm幅、厚さ50 $\mu$ mの試験フィルムを作成し、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-20D」にて測定した。

5. JISA硬度(A)

JIS K7215に準拠した。

30 【0121】6. 融点(Tm)

DSCの吸熱曲線を求め、最大ピーク位置の温度をTmとする。測定は、試料をアルミバンに詰め、100℃/分で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持したのち、10℃/分で-150℃まで降温し、ついで10℃/分で昇温する際の吸熱曲線より求めた。

【0122】なおDSC測定時の吸熱ピークから、単位重さ当たりの融解熱量を求め、これをポリエチレンの結晶の融解熱量70cal/gで除して求めることにより、結晶化度(%)を求めることができる。

40 【0123】7. 極限粘度[ $\eta$ ]

135℃、デカリン中で測定した。

8. Mw/Mn

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒で、140℃で測定した。

【0124】

【合成例1】(アタクチックプロピレン・エチレン共重合体(i-1)の合成)減圧乾燥および窒素置換してある1.5リットルのオートクレープに、常温でヘプタンを750ml加え、続いてトリイソブチルアルミニウム

(以下、TIBAと略す。)の1.0ミリモル/ミリトルエン溶液をアルミニウム原子に換算してその量が0.3ミリモルとなるように0.3ml加え、攪拌下にプロピレンを30リットル(25℃、1気圧)挿入し、昇温を開始し60℃に到達させた。その後、系内をエチレンで5.9kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように加圧し、公知の方法で合成した(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シラン)ジクロライドチタンのトルエン溶液(0.0001mM/ml)を3.75ml、(トリフェニルカルベニウムテトラ

(ペンタフルオロフェニル)ボレート)のトルエン溶液(0.001mM/ml)を2.0ml加え、プロピレンとエチレンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対して(ジメチル(t-ブチルアミド)(テトラメチル-η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル)シラン)ジクロライドチタンが0.0005ミリモル/リットル、トリフェニルカルベニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)ボレートが0.002ミリモル/リットルであった。

【0125】重合中、エチレンを連続的に供給することにより、内圧を5.9kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。重合を開始して15分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合で用いてこのポリマー溶液を洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回洗浄し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。以上のようにして得られたプロピレン・エチレン共重合体の収量は29gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は3.2dl/gであり、ガラス転移温度T<sub>g</sub>は-22℃であり、エチレン含量は16.0モル%(I<sub>2</sub>法:11.3重量%)であり、活性は310kg/ミリモルZr・hrであり、GPCにより測定した分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は2.6であった。また、DSCにより測定した融解ピークは、実質的に観測されなかった。

#### 【0126】

【合成例2】(アタクチックプロピレン・エチレン共重合体(i-2)の合成)合成例1において、プロピレン量を28.5リットル(25℃、1気圧)に変えた以外は、合成例1と同様な操作を行った。得られたプロピレン・エチレン共重合体の収量は、39gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は、2.9dl/gであり、ガラス転移温度T<sub>g</sub>は-31℃であり、エチレン含量は、24モル%(I<sub>2</sub>法:17.4重量%)で

あり、活性は412kg/ミリモル・Zr・hrであり、GPCによる分子量分布は2.4であった。また、DSCにより測定した融解ピークは、実質的に観測されなかった。

#### 【0127】

【合成例3】(アイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体の合成)減圧乾燥および窒素置換してある1.5リットルのオートクレーブに、常温でヘプタン750ml加え、続いてトリイソブチルアルミニウム(以下TIBAと略す)の1.0ミリモル/ミリトルエン溶液をアルミニウム原子が0.3ミリモルとなるように0.3ml加え、攪拌下にプロピレンを34リットル(25℃、1気圧)挿入し、昇温を開始し60℃に到達させた。その後系内をエチレンで5.9kg/cm<sup>2</sup>Gとなるように加圧し、公知の方法で合成したrac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)ジルコニウムジクロライド}のトルエン溶液(0.0001mM/ml)を3.75ml、メチルアルミノキサン(0.01mM/ml)を9.38ml加え、プロピレンとエチレンの共重合を開始させた。この時の触媒濃度は、全系に対してrac-ジメチルシリレンビス{1-(2-メチル-4-フェニルインデニル)}ジルコニウムジクロライド0.0005ミリモル/リットル、メチルアルミノキサン0.125ミリモル/リットルであった。重合中、エチレンを連続的に供給することより内圧を5.9kg/cm<sup>2</sup>Gに保持した。

【0128】重合を開始して15分後、重合反応をメチルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液に対して、「水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液」を1:1の割合で用いてポリマー溶液を洗浄し触媒残渣を水相に移行させた。この触媒混合溶液を静置したのち、水相を分離除去しさらに蒸留水で2回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、重合体を析出させたのち、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。以上のようにして得られたプロピレン・エチレン共重合体の収量は20gであり、135℃デカリン中で測定した極限粘度[η]は2.1dl/gであり、ガラス転移温度T<sub>g</sub>は-34℃であり、エチレン含量は18.0モル%(I<sub>2</sub>法:12.8重量%)であり、活性は212kg/ミリモルZr・hr、GPCによる分子量分布は2.4であった。また、DSCにより測定した融解ピークは、76℃を最大として観測された。

#### 【0129】

【合成例4】(アイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体の合成)プロピレンを28リットル(25℃、



1気圧)に変えた以外は、合成例4と同様な操作を行った。得られたプロピレン・エチレン共重合体の収量は26g、135℃デカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が2.8dl/g、ガラス転移温度 $T_g$ は-47℃、エチレン含量は30モル% (IPL: 22.2重量%)、活性は276kg/ミリモルZr・hr、GPCによる分子量分布は2.7であった。また、DSCにより測定した融解ピークは、観測されるもののプロットであるため定量化できなかった。

#### 【0130】

【実施例1】合成例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体(i-1)100重量部と、1,3,2,4-ジ(p-メチルベンジリデン)ソルビトール(ii-1)1重量部とを混合し、熔融混練により非晶性アタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物(iii-1)のペレットを得た。

【0131】上記ペレットを用い、熱板温度190℃、余熱6分、加圧(100kg/cm<sup>2</sup>)2分で成形したのち、熱板温度20℃のプレス成形機に移して加圧(100kg/cm<sup>2</sup>)冷却することにより1mm厚のシートを作製した。シートのJISA硬度は12.2であり、引っ張り弾性率は1.5Mpaであった。

#### 【0132】

【実施例2】実施例1において、合成例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体(i-1)から合成例2で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体(i-2)に変えた以外は、実施例1と同様にして非晶性アタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物(iii-2)を得た。実施例1と同様にして測定したシートのJISA硬度は10.2であり、引っ張り弾性率は1.4Mpaであった。

#### 【0133】

【比較例1】実施例1において、合成例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体から合成例3で得られたアイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体に変えた以外は、実施例1と同様にしてアイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物を得た。実施例1と同様にして測定したシートのJISA硬

度は96.2であり、引っ張り弾性率は130Mpaであった。

#### 【0134】

【比較例2】実施例1において、合成例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体から合成例4で得られたアイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体に変えた以外は、実施例1と同様にしてアイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物を得た。実施例1と同様にして測定したシートのJISA硬度は55.2であり、引っ張り弾性率は15Mpaであった。

#### 【0135】

【参考例1】合成例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体(i-1)の1mm厚のシートを作製した。実施例1と同様にして測定したシートのJISA硬度は10.6であり、引っ張り弾性率は1.1Mpaであった。

#### 【0136】

【参考例2】合成例2で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体(i-2)の1mm厚のシートを作製した。実施例1と同様にして測定したシートのJISA硬度は9.6であり、引っ張り弾性率は1.1Mpaであった。

#### 【0137】

【参考例3】合成例3で得られたアイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体(A)の1mm厚のシートを作製した。実施例1と同様にして測定したシートのJISA硬度は95.6であり、引っ張り弾性率は117Mpaであった。

#### 【0138】

【参考例4】合成例4で得られたアイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体(B)の1mm厚のシートを作製した。実施例1と同様にして測定したシートのJISA硬度は54であり、引っ張り弾性率は13Mpaであった。以上の結果を表1にまとめて示した。

#### 【0139】

#### 【表1】

		実施 例 1	実施 例 2	比較 例 1	比較 例 2	参 考 例 1	参 考 例 2	参 考 例 3	参 考 例 4
組成 (重量部)	アタクチックプロピレン・エチレン共重合体 (i-1)	100	0	0	0	100	0	0	0
	アタクチックプロピレン・エチレン共重合体 (i-2)	0	100	0	0	0	100	0	0
	アイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体 (A)	0	0	100	0	0	0	100	0
	アイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体 (B)	0	0	0	100	0	0	0	100
	1,3,2,4-ジ(pメチルベンジリデン)ソルビトール	1	1	1	1	0	0	0	0
JIS硬度		12.2	10.2	98.2	55.2	10.6	9.6	95.6	54
引張り弾性率 (MPa)		1.6	1.4	130	15	1.1	1.1	117	13

## 【0140】

【実施例3】 グランドポリマー (株) 社製プロピレン系ランダム共重合体 (グランドポリプロ; F327BV) 70重量部と、実施例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (iii-1) 30重量部とを混合し、溶融混練により熱可塑性樹脂組成物 (iv-1) を得た。

【0141】 この組成物の引張り弾性率は150MPaであり、ヒートシール強度はシール温度120℃で250 (g/15mm幅) であり、フィルム耐衝撃強度は50KJ/mで、ヘイズは1.2%であった。

## 【0142】

【実施例4】 実施例3において、実施例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (iii-1) から実施例2で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (iii-2) に変えた以外は、実施例3と同様にして熱可塑性樹脂組成物を得た。この組成物の引張り弾性率は140MPaであり、ヒートシール強度はシール温度120℃で300 (g/15mm幅) であり、フィルム耐衝撃強度は65KJ/mで、ヘイズは1.3%であった。

## 【0143】

【比較例3】 実施例3において、実施例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (iii-1) から比較例1で得られたアイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物に変えた以外は、実施例3と同様にして熱可塑性樹脂組成物を得た。この組成物の引張り弾性率は280MPaであり、ヒートシール強度はシール温度120℃で70 (g/15mm幅) であり、フィルム耐衝撃強度は25KJ/mで、ヘイズは2.2%であった。

## 【0144】

【比較例4】 実施例3において、実施例1で得られたアタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (iii-1) から比較例2で得られたアイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物に変えた以外は、実施例3と同様にして熱可塑性樹脂組成物を得た。

【0145】 この組成物の引張り弾性率は240MPaであり、ヒートシール強度はシール温度120℃で90 (g/15mm幅) であり、フィルム耐衝撃強度は40KJ/mで、ヘイズは2.5%であった。実施例3および4と比較例3および4の結果を表2に示した。

## 【0146】

40 【表2】

		実施 例 3	実施 例 4	比較 例 3	比較 例 4
組成 (重量部)	プロピレン系ランダム共重合体	70	70	70	70
	アタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (iii-1) (実施例1)	30	0	0	0
	アタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (iii-2) (実施例2)	0	30	0	0
	アイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (比較例1)	0	0	30	0
	アイソタクチックプロピレン・エチレン共重合体組成物 (比較例2)	0	0	0	30
引張り弾性率 (MPa)		150	140	280	240
ヒートシール強度 (g/15mm幅)		250	300	70	90
フィルム耐衝撃強度 (KJ/m)		50	85	25	40
ヘイズ (%)		1.2	1.3	2.2	2.5

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

C 0 8 K 5/09  
5/521

C 0 8 K 5/09  
5/521

C 0 8 L 101/16  
//(C 0 8 F 210/00  
210:02  
212:00  
236:02)

C 0 8 L 101/00